

MÉTODO DE LAS VELOCIDADES INICIALES EN LA CINÉTICA QUÍMICA CON UNA APLICACIÓN DE AJUSTE DE DATOS

Mtra. Lilia Fernández Sánchez¹, Prof. Elpidio Corral López²,
Mtro. Leonardo Hernández Martínez³ y Mtra. María de la Luz Soto Téllez⁴

Resumen—La aplicación de métodos estadísticos para ajustar curvas de concentración contra tiempo en la cinética química es innovadora. Experiencias anteriores en cálculos de órdenes de reacción a partir del método diferencial e integral así como en el cálculo en volúmenes molares parciales han demostrado que la aplicación de regresiones matemáticas mejoran los resultados. Este artículo muestra la aplicación de la estadística a la determinación de velocidades iniciales a través de la derivada de la ecuación ajustada de los datos evitando el trazo manual y reduciendo el tiempo de obtención de resultados. En el método de las velocidades iniciales se tienen órdenes parciales más cercanos a los esperados. La coherencia en los resultados con los esperados ayuda a comprender mejor la cinética química.

Palabras clave—velocidades iniciales, estadística, orden de reacción, cinética química.

Introducción

Los procesos de investigación y de enseñanza-aprendizaje se encuentran en numerosas ocasiones ante situaciones de incertidumbre, dependiendo del azar de resultados de los experimentos, lo que supone la necesidad de recurrir a métodos estadísticos (Sabadías, 1995). El análisis de regresión es una técnica estadística para investigar y modelar la relación entre variables (Mendoza et al., 2002). Los parámetros obtenidos en el ajuste: el coeficiente de correlación R y de regresión R^2 determinan la concordancia entre variables y el modelo de regresión (Bizques y Dodge, 1993; Draper y Smith, 1998; Montgomery, 1992).

Dentro de los modelos de regresión se tienen los lineales: de primer orden $Y = b_0 + b_1X$, segundo orden $Y = b_0 + b_1X + b_2X^2$ y tercer orden $Y = b_0 + b_1X + b_2X^2 + b_3X^3$ en la variable X , llamada independiente, que dentro del diseño de un experimento es asignada, controlada y medida con un error despreciable por el investigador para obtener los valores de la variable dependiente Y . Los parámetros constantes son: $b_0, b_1, b_2, y b_3$. En los modelos no lineales exponencial $Y = b_0e^{-b_1X}$ y logístico $Y = [a/(1 + be^{cX})] + d$ los parámetros constantes son b_0, b_1, a, b, c, d .

La ecuación de velocidad en cualquier reacción química debe determinarse experimentalmente. En el método de las velocidades iniciales (Ball, 2004; Chang, 2002) se observa el efecto de modificar las concentraciones iniciales de los reactivos sobre la velocidad inicial de la reacción, del método se obtienen los órdenes parciales α, β, \dots etc., como ejemplo se muestran las Ecuaciones 1a y Ecuación 1b para una cinética con 2 reactivos, donde r y C son las velocidades y concentraciones respectivamente.

$$\alpha = \ln(r_1/r_2)/\ln(C_1/C_2) \quad 1a$$

$$\beta = \ln(r_3/r_4)/\ln(C_3/C_4) \quad 1b$$

El orden global $n (\alpha + \beta)$ se obtiene con la ecuación de Guldberg y Waage o ley de velocidad para 2 reactivos.

Ecuación 2, donde k es la constante de velocidad

$$r = kC^\alpha C^\beta; n = \alpha + \beta \quad 2$$

Observable de una reacción química (Harris, 1973) es una propiedad física del sistema de reacción que es directamente proporcional a la concentración y que igualmente cambia en el tiempo. Son ejemplo de estas propiedades la absorbancia, la rotación óptica, el pH, la conductividad, la presión, etc.

El uso de las tecnologías en la docencia facilita el trabajo a profesores y alumnos. Las calculadoras y computadoras son herramientas de apoyo en el proceso de enseñanza-aprendizaje, la ventaja de usar un modelo estadístico en el ajuste de datos experimentales en una calculadora o computadora permite trabajar con la ecuación

¹ La Mtra. Lilia Fernández Sánchez es Profesora de Química en la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México, D.F. lfs@correo.azc.uam.mx (**autor correspondiente**)

² El Ing. Elpidio Corral López es Profesor de Química en la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México, D.F.

³ El Mtro. Leonardo Hernández Martínez es Profesor de Química en la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México, D.F. hml@correo.azc.uam.mx

⁴ La Mtra. María de la Luz Soto Téllez es Profesora de Química en la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México, D.F. mlst@correo.azc.uam.mx

resultante para obtener valores ajustados y/o rectas tangentes al derivar la función matemática. Para la regresión lineal se usan las calculadoras científicas comunes, el programa Excel para la regresión lineal y no lineal.

El objetivo del trabajo es mostrar la aplicación de los métodos estadísticos al cálculo de velocidades instantáneas y velocidades iniciales obtenidas de funciones derivables y por consiguiente obtención de órdenes parciales y/o globales, en la cinética química, más significativos. En trabajos anteriores (Fernández et al., 2015 a , b, c) se comprobó la utilidad de ajustar los datos experimentales a modelos matemáticos representados por curvas en un gráfico. Los ejemplos aquí utilizados (datos) se han tomado de la literatura y del laboratorio de Cinética y Catálisis de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco. El uso de la regresión para ajustar los datos experimentales en las curvas de concentración contra tiempo no ha sido aplicado en los textos de cinética por lo que será un procedimiento alternativo al tradicional en donde los datos experimentales se aplican directamente al método diferencial, integral o al de las velocidades iniciales.

Descripción del Método

Los datos de absorbancia (observable) y tiempo de la reacción en A) “Hidroxilación de cristal violeta” Figura 1, se tomaron de los datos de los alumnos del Laboratorio de Cinética y Catálisis

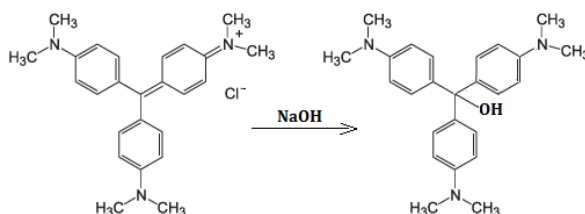


Figura 1. A) Reacción entre el cristal violeta CV y el hidróxido de sodio NaOH

La Tabla 1 muestra los datos de absorbancia y tiempo de una corrida con una gota de NaOH y la Tabla 2 los datos con 2 gotas.

Los datos de la reacción B) descomposición del pentóxido de dinitrógeno en tetracloruro de carbono CCl_4 a 45°C $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ corresponden a los de concentración versus tiempo reportados en la literatura (McMurry y Fay, 2009 y Maskill, 2006) Tabla 3.

Discusión y Resultados

La Tabla 1 y 2 contiene los datos experimentales de absorbancia versus tiempo de la reacción A) $\text{CV}^+\text{Cl}^-(\text{ac}) + \text{NaOH}(\text{ac}) \rightarrow \text{CVH}(\text{ac}) + \text{Na}^+\text{Cl}^-$ entre CV (ac) con 1 gota de NaOH y con 2 gotas respectivamente. La Figura 2 y la Figura 3 muestran las curvas ajustadas del observable absorbancia contra tiempo y la ecuación polinómica correspondiente.

Tabla 1. Absorbancia del CV vs tiempo. Corrida 1

Tiempo [Minutos]	Absorbancia del CV
0	2.492
4	2.084
8	1.782
12	1.520
16	1.205
20	1.076
24	0.923
28	0.872

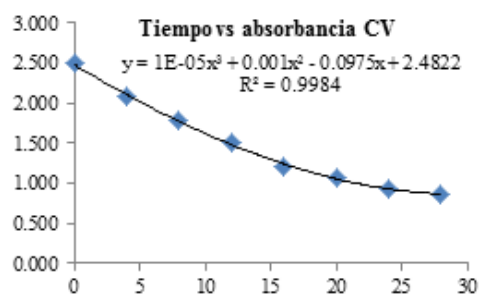


Figura 2. Curva ajustada Abs. del CV vs t. Corrida 1

Tabla 2. Absorbancia del CV vs tiempo. Corrida 2

Tiempo [Minutos]	Absorbancia del CV*
0	2.504
4	1.696
8	1.148
12	0.760
16	0.511
20	0.358

24	0.264
28	0.208

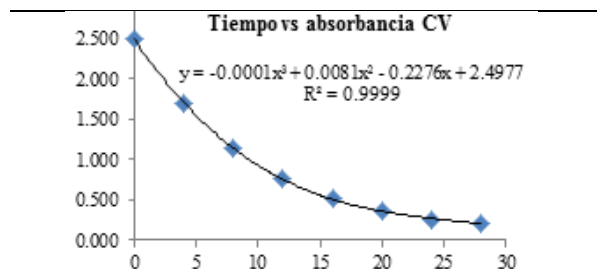


Figura 3. Curva ajustada Abs. del CV vs t. Corrida 2

En la Tabla 3 se resumen los valores de la velocidad inicial y' para las corridas 1 y 2 de la reacción entre el Cristal violeta y la sosa, a partir de las cuales se determina el orden parcial del hidróxido con la Ecuación 1b.

Tabla 3. Velocidades iniciales obtenidas de la derivada de las ecuaciones del ajuste polinomial de orden 3, en dos corridas de la reacción entre el cristal violeta y la sosa

Corrida	Ecuación de velocidad instantánea	Velocidad inicial Tiempo = 0	Orden parcial de NaOH* β
1 (1 gota de NaOH)	$y_1' = 3 \cdot 10^{-5}x^2 + 2 \cdot 0.001x - 0.0975$	$y' = 0.0975$	1.22
2 (2 gotas de NaOH)	$y_2' = 3 \cdot 10^{-5}x^2 + 2 \cdot 0.0081x - 0.2276$	$y' = 0.2276$	
Error con el valor esperado de orden parcial $\beta = 1$			22%

* La concentración de la base se sustituye por el número de gotas. Ecuación de velocidad de Guldberg y Waage = $kC_{CV}^{\alpha}C_{NaOH}^{\beta}$

La reacción entre el CV y el NaOH es bimolecular, el cristal violeta mantiene su concentración constante y al duplicar la concentración la base (de 1 a 2 gotas) casi duplica la velocidad inicial es decir la base interviene en el mecanismo de reacción, el orden parcial (β) determinado para la base es de 1.22. La diferencia con el orden parcial esperado de 1 (22%) se debe a errores inherentes (intrínsecos) en el volumen de las gotas de NaOH y la solución del cristal violeta, también tiene que considerarse el error instrumental (espectrofotómetro Genesis 10 visible).

El ajuste polinomial de tercer grado de la gráfica absorbancia contra tiempo R^2 en la corrida 1 es de 0.9984 y de 0.9999 en la corrida 2 que indica buena concordancia de las variables con el modelo polinomial.

La Tabla 4 y 5 (corrida 1 y 2) contienen los datos de concentración y tiempo tomados de la literatura de la reacción B) descomposición del pentóxido de dinitrógeno. Las concentraciones iniciales del N_2O_5 son diferentes para emplear el método de las velocidades iniciales en la determinación del orden de reacción. La Figura 4 y la Figura 5 muestran las ecuaciones y curvas ajustadas.

Tabla 4. Concentración del N_2O_5 en función del tiempo a 45°C en CCl_4 . Corrida 1

Tiempo Segundos	Concentración N_2O_5 Molar
0	0.91
300	0.75
600	0.64
1200	0.44
3000	0.16

McMurry, J. E., Fay R. C. Química General. 5a. Ed. Pearson Prentice Hall, 2009, p. 477

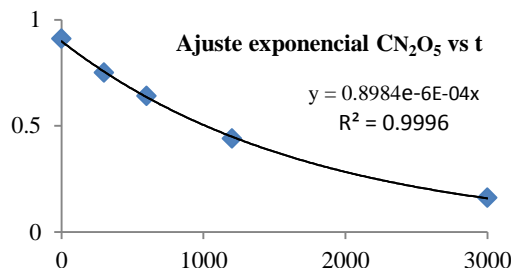
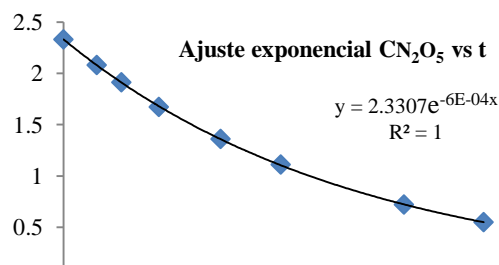


Figura 4. Curva ajustada concentración de N_2O_5 en el tiempo

Tabla 5. Concentración del N_2O_5 en función del tiempo a 45°C en CCl_4 . Corrida 2

Tiempo Minutos	Concentración de Br_2 Molar
0	2.33
184	2.08
319	1.91
526	1.67
867	1.36



Compendio Investigativo de Academia Journals Celaya 2016

1198	1.11
1877	0.72
2315	0.55

Maskill, H. The Investigation of Organic Reactions and their Mechanisms, Blackwell Publishing Ltd. Oxford, UK, 2006, pp. 54-55

Figura 5. Curva ajustada concentración de N_2O_5 en el tiempo

En la Tabla 6 se registran las derivadas de las ecuaciones del ajuste de las concentraciones en función del tiempo de las corridas 1 y 2 de la reacción B), también se muestran los valores de la velocidad inicial (en el tiempo cero) y el cálculo del orden de reacción aplicando la Ecuación 1a.

Tabla 6. Velocidades iniciales obtenidas de las derivadas de las ecuaciones del ajuste exponencial, en dos corridas de la reacción de descomposición de pentóxido de dinitrógeno y cálculo del orden de reacción.

Corrida	Ecuación de velocidad instantánea	Velocidad inicial Tiempo = 0	Orden de reacción del N_2O_5 $\alpha = n$
1	$y_1' = -0.0006 \cdot 0.8984 \cdot \text{EXP}(-0.0006 \cdot x)$	$y' = -0.000539$	1.012
2	$y_2' = -0.0006 \cdot 2.3307 \cdot \text{EXP}(-0.0006 \cdot x)$	$y' = -0.001398$	
Error con el valor esperado de orden de reacción $n = 1$			1.2%

*Ecuación de velocidad de Guldber y Waage = $kC^{\alpha}N_2O_5$. Corrida 1 $C^{\circ}N_2O_5 = 0.91M$. Corrida 2 $C^{\circ}N_2O_5 = 2.33M$

El ajuste exponencial en los datos de concentración vs tiempo en la descomposición del N_2O_5 arroja buenos coeficientes de determinación R^2 , en la corrida 1 de 0.9996 y en la corrida 2 de 1 lo que implica excelente concordancia de las variables con el modelo estadístico. Las ecuaciones del ajuste "y" son derivables y a través de las funciones derivadas "y'" se obtienen las velocidades en el tiempo cero en ambas corridas para aplicar el método de las velocidades iniciales en el cálculo del orden de reacción n obteniéndose un valor de 1.012, el esperado es de 1 por lo que el porcentaje de error se calcula en 1.2%

Resumen de resultados

En este trabajo se estudió la pertinencia de ajustar estadísticamente los datos de concentración en función del tiempo en la cinética química. A través de un análisis (no presentado aquí) se selecciona la regresión lineal o exponencial que mejores parámetros de correlación R y regresión R^2 arrojen. Los resultados de la investigación se resumen en la Tabla 7, incluyen las cinéticas tratadas en este artículo, el estadístico con R^2 más cercano a 1, el método cinético en el cual se usa la derivada del ajuste (velocidad instantánea) y el porcentaje de error entre el valor estimado y el esperado.

Tabla 7. Resumen de las cinéticas A) y B) tratadas en este artículo, modelos estadísticos que mejor las representan y ecuaciones de la derivada que corresponde a la velocidad instantánea.

Reacción	Modelo estadístico	R^2	Ecuación derivada y'	Método cinético	Error
A) $CV^+Cl^- + NaOH \rightarrow CVH + Na^+Cl^-$	Lineal de 3er orden	0.9984	$-3E-05x^2 + 0.002x - 0.0975$	Velocidad inicial	22%*
		0.9999	$-0.0003x^2 + 0.0162x - 0.2276$		
B) $2N_2O_5 \rightarrow 4NO + O_2$	No lineal exponencial	0.9996	$-0.00053904 \cdot \text{EXP}-0.0006x$	Velocidad inicial	1.2%
		1	$-0.00139842 \cdot \text{EXP}-0.0006x$		

* El porcentaje de error en A) cuando se aplica un ajuste lineal de orden 2 es de 18%

Conclusiones

Los resultados demuestran la conveniencia de emplear ajustes estadísticos en los datos de concentración en función del tiempo en la cinética química, se obtienen valores más cercanos a los esperados. El proceso es innovador y permite al docente y alumno emplear sus conocimientos matemáticos para modelar la relación entre variables experimentales y obtener resultados significativos para comprender mejor los conceptos de la cinética. Es indispensable el manejo de herramientas como calculadoras y computadoras como competencia en el tratamiento de datos.

Recomendaciones

Se sugiere diseñar un programa computacional que analice modelos estadísticos que mejor ajusten a las variables cinéticas concentración u observable y tiempo.

Referencias

Compendio Investigativo de Academia Journals Celaya 2016

- Ball, D.W. Fisicoquímica, 1st edition, Thomson Learning, México D.F., 2004, pp. 683-685.
- Bizques D., Dodge Y. Alternative Methods of Regression. John Wiley & Sons, Inc., 1993.
- Chang, R. Química, Séptima edición, McGRAW-HILL INTERAMERICANA EDITORES, S. A, de C. V., México D. F., 2002, pp. 512-513.
- Draper N. R., Smith H. Applied Regression Analysis. Third Edition. John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- Fernández, S. L., Corral, L. E., Hernández, M. L., Pereyra, R. C., Soto T. M., Estrada, G. D. (2015 a). Técnicas de ajuste de las curvas de concentración en cinética química. *Tendencias en Docencia e Investigación en Química* Vol. 1, número 1: 323-329.
- Fernández-Sánchez, L., Corral-López, E., Estrada-Guerrero, D., González-Martínez, E., Hernández-Martínez, L., Soto-Téllez, M. L. (2015 b). Una aplicación del modelo de Regresión Logística en la Fisicoquímica experimental. *Av. cien. ing.* Vol. 6, número 2: 39-48. Sitio web: <http://www.redalyc.org/pdf/3236/323639772004.pdf>
- Fernández L., González E. Manejo y uso de aplicaciones de calculadora Voyage™ 200. Regresión logística aplicada a la Cinética Química. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México, D.F., México, 2015 c. Sitio web: <http://quimicaaplicada.azc.uam.mx/>
- Harris, G. M. Cinética Química, Editorial Reverte, S. A. España, 1973, pp. 47-49.
- Maskill, H. The Investigation of Organic Reactions and their Mechanisms, Blackwell Publishing Ltd. Oxford, UK, 2006, pp. 54-55.
- McMurry, J. E., Fay R. C. Química General. 5a. Ed. Pearson Prentice Hall, 2009, p. 477.
- Mendoza H., Vargas J., López L., Bautista G. Métodos de Regresión. Universidad Nacional de Colombia, 2002. <http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2007315/>. Licencia: Creative Commons BY-NC-ND.
- Montgomery D.C. Introduction To Linear Regression Analysis. 2ª Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- Sabadías, V.A. “Estadística descriptiva e inferencial,” Colección CIENCIA Y TÉCNICA, Universidad de Castilla-La Mancha, 1995 ed. II.